

## X 2008 PC Solution proposée par Jean-Yves Magna (PC\* Orsay)

Dans la grande tradition du bon et du méchant, le rôle du gentil est tenu cette année encore par l'organique.

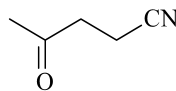
## Partie Organique

A 1 (on commence par le grand format)

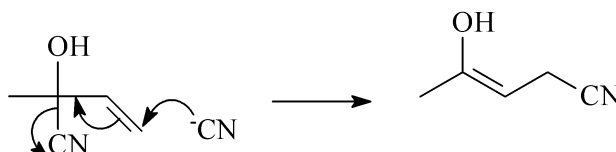
- a)  $-\text{C}\equiv\text{N}|$ , isoélectronique du diazote.  
 b) Le plus nucléophile possède le doublet de plus haute énergie : c'est le doublet de charge du carbone.  
 c) Faut-il l'écrire ?  
 d) Vous parlez de l'acétonitrile je suppose ? Il faut le dire ! Le doublet libre de N est la HO du système, d'où le lieu d'attaque des électrophiles. L'OA 2p de C étant plus haute que la 2p de N, la BV  $\pi$  du système penche du côté de chez C, d'où le caractère électrophile de C.

A 2

- a) dans l'ordre décroissant des nombres d'onde : OH CN et CC.

b) le 4b est le résultat d'une addition 1-4 sur le système conjugué. . On observe bien les bandes CN et CO.

- c) Je serais assez tenté par une  $\text{S}_{\text{N}}2$  du cyanure sur le carbone tétragonal fonctionnel via le relais



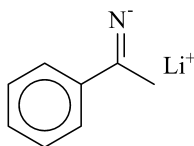
vinyle. Cela donne :

fin de la récré et l'énol est fini ...

A la fin la maîtresse siffle la

- d) Estimation du  $\Delta\text{H}^\circ$  du passage 4a 4b : On détruit OH C-O et C=C pour former C=O CH et CC . Cela donne  $+(460 + 350 + 600) - (800 + 410 + 350) = -150 \text{ kJ/mol}$ . L'opération étant considérée comme isentropique, le composé thermo est donc le 4b.

3

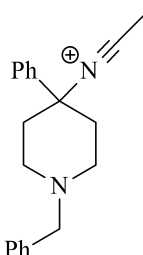


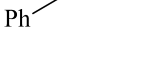
- a) 6 est :

b) Donnons libre court à notre instinct animal. Protonons l'azote !

$\text{NH}_3$  part et devient ammonium dans le milieu (départ sans retour), puis le carbonyle protoné se déprotonne en 7

4 a) On nous le téléphone ! Protonation de l'alcool benzylique, départ d'eau, formation intermédiaire d'un cation benzylique (Par saint Bazyle ?) puis attaque de N sur le cation intermédiaire, ce qui réalise la



prédiction de Nostradamus du A1)d). On obtient alors  qui s'hydrate en 9 par addition nucléophile de l'eau sur le C lié à  $\text{N}^+$ .

b.1) A NaH ville, les C- sont à la fête, surtout en alpha de CO. Il y a ensuite une classique addition élimination sur le carbonate pour créer 13.

b.2) Le tertibutylate est une base plus forte que le C- en alpha des deux CO dont acte.

Il y a alors addition de type 1-4 sur le vinyl conjugué au nitrile ce qui crée une base de pKa 32. Cette base est donc plus forte que le tertibutylate qui sera donc recrée tel le Phénix renaissant de ses cendres. La boucle d'or est bouclée, les trois bases ont chacune leur aria.

On peut aussi avoir à son tour une réaction amorcée par le tertio, puis une partie de cache cache entre les deux autres couples acide-base. La question est, qui joue première base ?

b.3) Quand vous dites simplifié vous pensez à H- je présume.. Donc AN de H- sur CO puis protonation par le méthanol.

b.4) (heureusement on s'arrête avant b52)

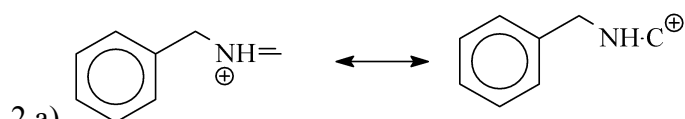
Dans cette affaire, le OH part par protonation et l'induction asymétrique est donnée par la configuration du C5. La chaîne attaque donc dans le demi-plan opposé au fragment COOMe et l'azote, nucléophile de service, se lie à C6. Une lecture rapide montre que le C6 et le C5 du texte sont de configuration R. Oh pardon, les descripteurs stéréochimiques de C5 et de C6 sont R.

On obtient donc RR et son image.....

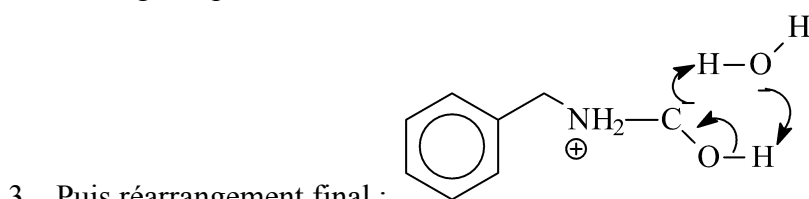
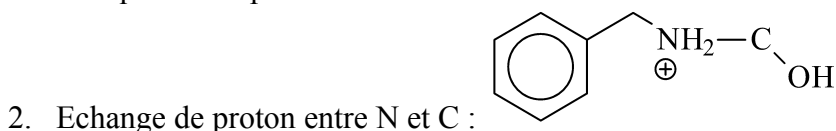
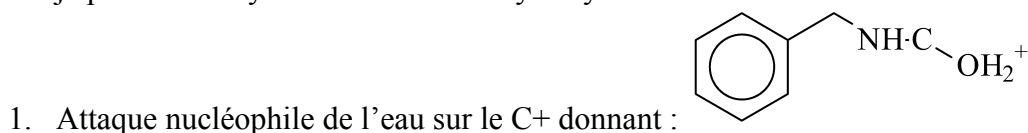
B 1)

a) N est base de Lewis, C est un acide de Lewis donc polarité N+ C-

b) La réponse est dans le préambule du paragraphe.



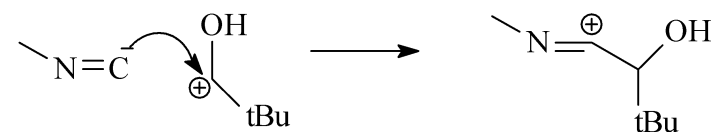
b) Moi je parlerais d'hydratation et non d'hydrolyse.



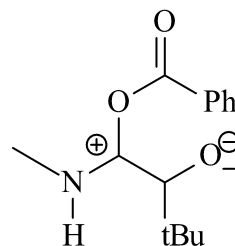
4. Et enfin déprotonation de N, d'où le rôle catalytique du proton.

3.a) L'acide protone l'aldéhyde.

b) Le texte suggère une attaque initiale de l'isonitrile selon :



puis addition nucléophile du benzoate.



c) On peut envisager un échange interne de proton conduisant à :  
puis addition élimination du groupe alcoolate sur le groupe benzoate.

d) Comme au A 2.d).

On casse C=N , OH , CO. On forme C-N , NH et C=O .

$\Delta_r H^\circ = (600 + 460 + 350) - (300 + 800 + 390) = -80 \text{ kJ/mol}$  . Mêmes commentaires .

### Partie Inorganique

C'est du cours au niveau Bac + 3 ou 4 et c'est inspiré de quelques notions développées dans le livre de P Sarrazin, A Galerie, J Fouletier publié en 2000 chez EDP sciences (les mécanismes de la corrosion sèche).

#### I.1.a) cours

b) Le couple du chrome est en dessous des droites du fer. Le masque de fer ne protège pas le chrome de l'oxydation. Le chrome est donc l'armure du fer et l'a en sa sainte garde.

c) Si l'activité du chrome est assez importante, c'est lui le premier oxydé et il protège le reste du métal. Si son activité est trop faible, il se peut alors que ce soit le fer qui s'oxyde préférentiellement au sens thermodynamique.

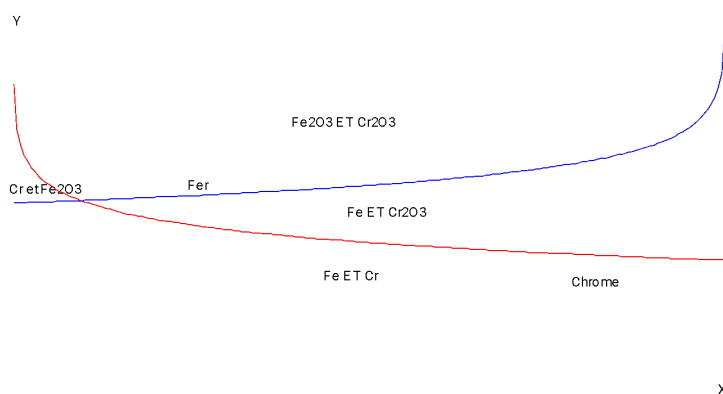
#### I.2.a)

Pour (3) le quotient de réaction  $Q_3$  est  $1/\{(P_{O_2}/P^\circ)^*((1-N)^{(4/3)})\}$  et pour  $Q_4$  en N au lieu de (1-N) (par la suite c'est le candidat qui devient moins zen !!)

On a donc  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$  .

b) D'après Ellingham, le chrome étant le plus oxydable, la pression d'équilibre d'oxydation du fer est supérieure à celle du chrome.

A l'équilibre ,  $\Delta_r G = 0$  . On obtient  $\ln(P_{O_2}^{eq}) = \Delta_r G^\circ/(RT) - 4/3 \ln(N)$  ou  $\ln(1-N)$  .



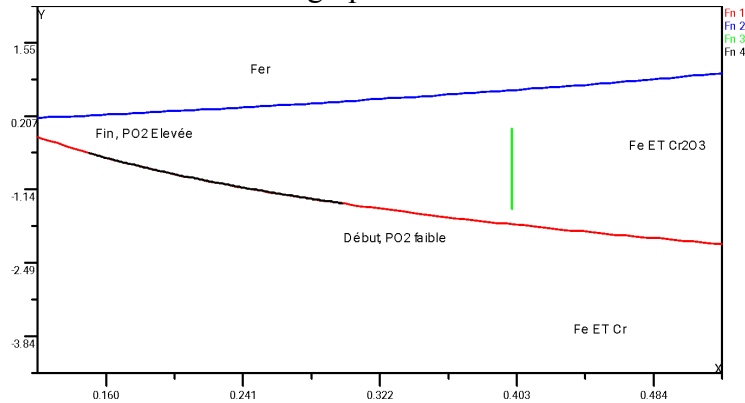
Cela donne ce genre de graphe, le décalage fer chrome y étant ici arbitraire (on demande l'allure). la seule chaussure étant que le chrome pur a une pression d'oxydation nettement inférieure à celle du fer pur.

d) L'abscisse  $N_0$  est telle que  $(1-N_0)/N_0 = \exp\{3/4 (\Delta_r G^\circ_4 - \Delta_r G^\circ_3)/(RT)\}$

#### 3.a)

Il faut alors comprendre que l'abscisse du diagramme correspond soit à la fraction molaire de Cr dans l'oxyde soit à celle de Cr dans l'alliage. Tout va se jouer dans les deux premiers domaines en partant du bas, le fer n'étant pas oxydable.

L'oxydation du fer étant exclue, il faut que la partie de la frontière Cr / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empruntée se situe en dessous de P<sub>O2</sub> du fer. Faisons un zoom sur le graphe. Voilà le travail :



Le graphe vertical correspond à la couche d'oxyde. La partie en noir du graphe du bas correspond à l'alliage. L'accroissement de la pression de dioxygène a pour conséquence la raréfaction du chrome dans l'alliage ou l'inverse, les deux variations étant liées.

Pour le graphe suivant je suppose que je me place à P<sub>O2</sub> constante Docteur ?

Dans ce cas on a des marches d'escalier. C<sub>Cr</sub> est inférieure à C°<sub>Cr</sub> et constante (notée C') dans la zone d'épaisseur δ' et prend une valeur constante C inconnue (je n'ai pas le volume molaire de l'oxyde de chrome) dans la zone d'épaisseur δ. Il y a discontinuité de y à chaque changement de zone. La conservation de la matière chrome peut permettre d'écrire que C'\*δ' + C\*δ = C°<sub>Cr</sub>\*δ'.

b) Qu'est-ce qui change / au a) ? On a une couche superficielle d'oxyde de chrome mélangée intimement à du fer pur. A la réflexion, les graphes du a) et du b) sont différents. Comme l'oxyde est intimement mélangé au fer de l'alliage, la fraction molaire (interphase) de Cr est de la forme :  $N = n(\text{Cr}) / (n(\text{Fe}) + n(\text{Cr}) + n(\text{O}))$  avec  $n(\text{O}) = 1.5 n(\text{Cr})$ . N dans la couche d'oxyde est donc inférieure à N dans la couche d'alliage non oxydé et ce n'est pas un rapport d'homothétie ! Comme le fer est en large excès, on peut admettre que les deux N sont quasiment identiques. On obtient donc un graphe qui est tronçon dédoublé côté N faible de la frontière Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Cr (avant le point de croisement avec la courbe du fer).

Pour le graphe en y, nous remplaçons un mélange binaire fer / chrome par un mélange ternaire Fer / Chrome / Oxygène. Il y a donc dilution du chrome et du fer. Donc la concentration C en chrome dans la zone d'épaisseur δ est inférieure à C°<sub>Cr</sub>. Le graphe ressemble à celui du a) avec un palier C forcément moins haut que le palier C°<sub>Cr</sub>. La relation de conservation me semble toujours valable.

## II Les choses sérieuses commencent

Cette partie est faite pour vérifier si les enseignants de CPGE sont encore intellectuellement actifs et n'ont pas abandonné tout esprit critique.

1.a) Je pense que celui qui sait lire le sujet doit répondre : la chimisorption s'accompagne d'une redistribution complète des liaisons chimiques. La physisorption, elle, se contente d'interactions intermoléculaires type VdW.

Ceci est étayé, me souffle Alex par la grande différence entre les ΔrH° or not° ?

1.b) Pour le modèle de l'OS prière de consulter les nostalgiques de 68 ou alors la vieille querelle Mac / PC ...

Sérieusement, on peut penser que O est au N.O. –II comme coutumièrement. Dans ce cas, il s'agit d'un modèle ionique avec 2 électrons pris à s par O.

Avec 4 électrons en plus,  $O_2$  a un indice de liaison nul, donc est instable. Il faut dire que  $O_2^{4-}$  cela ne fait pas plausible....

1.c) On a  $d(N_o)/dt = 2v_1 - 2v_{-1} = +2k_1 P_{O_2} * (N_s - N_o)^2 - 2k_{-1} N_o^2$ .

1.d) A l'équilibre, cette vitesse est nulle d'où la relation  $\theta^{eq}/(1-\theta^{eq}) = (k_1 P_{O_2}/k_{-1})^{1/2}$

1.f) On se place dans le modèle de l'équilibre rapide.

2.a) Au fait A est et non et l'aire de la surface, sinon que quoi ai-je l'air ??

Appliquons simplement les définitions :

$$dn_{Cr}/dt = J_{(y=0)} * A \text{ et } dn_{Cr_2O_3}/dt = -1/2 J_{(y=0)} * A$$

2.b) On fait un inventaire de quantité de matière entre t et t+dt.

A t, le profil triangulaire concerne l'épaisseur y et la tranche dy est à la concentration  $C_{Cr}^o$ .

$$n_t = C_{Cr}^o * A * (y/2 + dy)$$

A t + dt, le profil triangulaire concerne l'épaisseur y + dy, d'où :

$$n_{t+dt} = C_{Cr}^o * A * (y + dy)/2$$

Avec  $A * J = (-n_{t+dt} + n_t)/dt = -A * C_{Cr}^o/2 dy/dt$ . D'où par identification avec la loi de Fick :

$$C_{Cr}^o/2 dy/dt = D C_{Cr}^o/y$$

2.c) En remplaçant y par  $\delta'$  on obtient  $\delta' * d\delta' = 2 D dt$ .

Avec la condition initiale  $\delta' = 0$  en  $t = 0$ , on obtient  $\delta'^2 = 4 D t$ , soit  $\delta' = 2 \sqrt{D t}$ .

3.a) Exprimons  $dn_o$  et  $dn_{Cr}$  à la manière du 2.b).

Pour O la couche passe de l'épaisseur  $\delta$  à  $\delta + d\delta$  :  $d_{no} = A * C_o^s/2 * d\delta$  (ce qui disparaît est positif)

Pour Cr c'est plus subtil. La couche passe de l'épaisseur  $\delta'$  à  $\delta' + d\delta' - d\delta$  !

On a  $d_{nCr} = A * C_{Cr}^o * (\delta'/2 + d\delta' - (\delta' + (d\delta' - d\delta))/2) = A * C_{Cr}^o/2 * (d\delta' + d\delta)$ , car elle consomme une épaisseur  $d\delta'$  de la couche d'alliage.

La stœchiométrie donne  $d_{no} = 3/2 d_{nCr}$ . d'où :  $J_o A * 2/3 = dn_{Cr}/dt$

$$J_o A * 2/3 = A C_{Cr}^o/2 * (d\delta' + d\delta)/dt.$$

Il faut simplifier cette expression et éliminer  $\delta'$  !

Je pense à cela : Comme la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la couche d'épaisseur  $\delta$  est beaucoup plus grande que celle du chrome dans la couche d'épaisseur  $\delta'$ ,  $\delta' \ll \delta$  (en régime de croissance). et je peux considérer que la couche d'épaisseur  $\delta'$  ne fait que reculer dans l'alliage sans changer d'épaisseur pendant que la couche d'épaisseur  $\delta$  croît. C'est du moins ce que je crois !! Ainsi dans mon calcul, il faudrait prendre  $d\delta' = d\delta$ .

Cela signifie scientifiquement que la couche appauvrie en Cr ne fait que se décaler au cours du temps, et que la diffusion de Cr à travers cette couche est l'acte limitant.

Ainsi la relation se simplifie en :  $J_o A * 2/3 = A C_{Cr}^o * d\delta/dt$ .

3.b) En remplaçant le terme en J par l'expression de la loi de Fick, on obtient :

$$2/3 D_O C_o^S / \delta = C_{Cr}^\circ d\delta/dt \text{ soit : } 2 \delta d\delta = 4/3 * D_O C_o^S / C_{Cr}^\circ dt$$

Ce qui donne la loi intégrale :  $\delta = \sqrt{4/3 D_O C_o^S / C_{Cr}^\circ t}$  . )

II.4. On touche au sublime ...

4.a) Les modèles diffusionnels donnent des lois d'épaisseur en  $e^2 = f(t)$ , comme  $e$  est linéairement dépendante de  $\Delta m$ , c'est logique ...

4.b)  $\Delta m_2$  ne dépend que du temps, donc  $d\Delta m_2/dt = k_1$  .

Pour  $\Delta m_1$  c'est plus subtil. La loi parabolique s'applique à la formation de la couche, or :

$d\Delta m_1/dt = v_{\text{formation}} - v_{\text{disparition}} \dots$

La différentiation de la loi parabolique donne  $2\Delta m_1 v_f = k_p$ , d'où l'équation différentielle :

$$d\Delta m_1/dt = k_p/(2\Delta m_1) - k_1 .$$

4.c) L'intégration est bien sûr évidente ...

J'avoue que là j'ai triché et consulté divers ouvrages, dont celui de Sarazin disponible partiellement en ligne. Mais pour nos élèves, c'est un jeu d'enfant....

L'équation s'écrit :  $\Delta m_1 d\Delta m_1 = (k_p/2 - k_1 \Delta m_1) dt = k_p/2 * (1 - 2k_1/k_p \Delta m_1) dt$

ce qui s'écrit classiquement :  $\Delta m_1 d\Delta m_1 / (1 - 2k_1/k_p \Delta m_1) = k_p/2 dt$  .

On pose  $a = 2k_1/k_p$  et  $\Delta m_1 = y$  .

$$y dy / (1 - a y) = k_p/2 dt$$

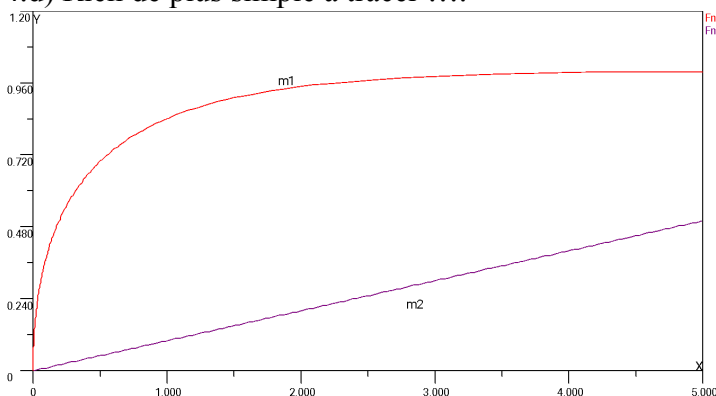
Ceci s'intègre entre 0 et  $y$  en  $k_p/2 t = \{-\ln(|2k_1/k_p \Delta m_1 - 1|) - 2k_1/k_p \Delta m_1\} / (2k_1/k_p)^2$ .

merci à ma Ti voyage ... Mais cette expression n'est valable que si l'argument de droite est positif !

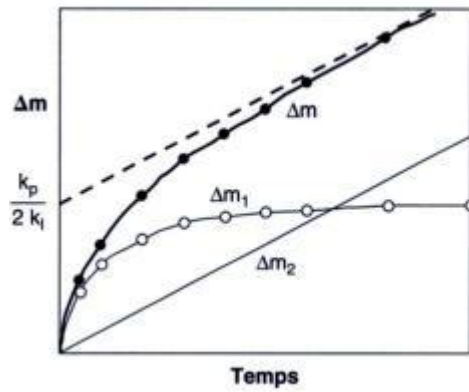
Si  $2k_1/k_p \Delta m_1$  est petit par rapport à 1, alors un DL au deuxième ordre permet de retrouver la loi

parabolique :  $k_p t = \Delta m_1^2$  . avec le bon signe car  $\ln$  est négatif....

4.d) Rien de plus simple à tracer ....



On obtient ce genre de graphe en bidouillant bien les paramètres. Cela correspond aux graphes trouvés dans le livre .... Ouf ... et en excluant les valeurs de  $x$  aberrantes ( $x < 0 \dots$ )



Voilà le graphe du bouquin :

4.e) On fait la somme ...pas évident puisque l'on n'a pas  $\Delta m_1$  sous forme explicite....J'ai l'impression d'avoir mal digéré le sujet, ou alors c'est l'auteur qui va trop vite pour mes neurones... ou alors....

4.f) Que se passe-t-il quand  $t$  est grand ? Que se passe-t-il à  $t$  errant ?

Il faut que l'argument du  $\ln$  tende vers 0 ? Donc que  $2k_1/k_p \Delta m_1$  tend vers 1, donc que  $\Delta m_1$  tende vers  $k_p/2k_1$ .

On retrouve ce résultat en disant que la vitesse globale de formation de  $\Delta m_1$  est nulle :

$$0 = k_p / (2 \Delta m_1) - k_1.$$

Comme  $\Delta m = \Delta m_1 + \Delta m_2$  il tend vers  $k_p/2k_1 + k_1 t$ . Donc l'ordonnée à l'origine de la droite asymptote est  $k_p/2k_1$ . Je suis content je pense que j'ai tout mis à plat ....Ceci étant dit cela me semble très compliqué pour une fin d'épreuve de 4 heures. Je serais curieux de savoir combien de candidat(s ?) ont terminé ce pB.